

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

PCT

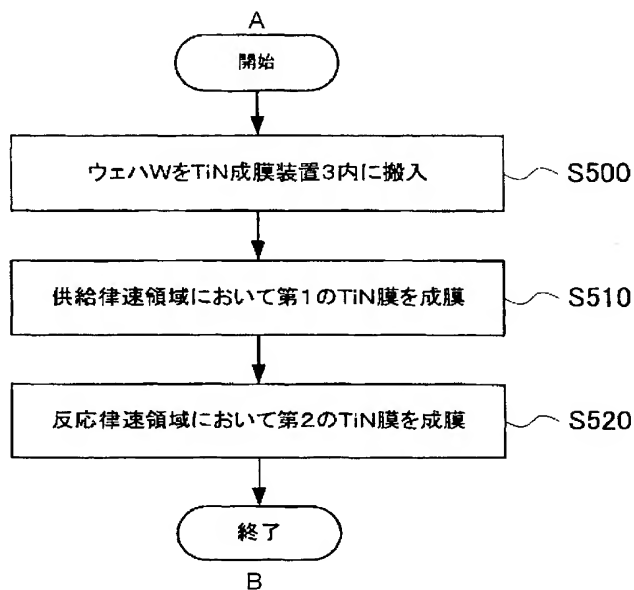
(10) 国際公開番号  
WO 2005/064041 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 16/34, H01L 21/28, 21/285
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019572
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 27 日 (27.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2003-434860  
2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村上 誠志 (MURAKAMI, Seishi) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP). 多田 國弘 (TADA, Kunihiro) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP).
- (74) 代理人: 吉武 賢次, 外 (YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目 2 番 3 号 富士ビル 3 2 3 号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: DEPOSITION OF TITANIUM NITRIDE FILM

(54) 発明の名称: 窒化チタン膜の成膜



A... START

B... FINISH

S500... PUT WAFER (W) IN APPARATUS (3) FOR TiN FILM DEPOSITION

S510... DEPOSITION OF FIRST TiN FILM IN REGION WHERE FEED DETERMINES DEPOSITION RATE

S520... DEPOSITION OF SECOND TiN FILM IN REGION WHERE REACTION DETERMINES DEPOSITION RATE

(57) Abstract: A method of depositing a titanium nitride film on a substrate by reacting titanium tetrachloride with ammonia, the method being less apt to cause the corrosion of the underlying layer. Titanium tetrachloride is reacted with ammonia in a region where the rate of film deposition is determined by the feeding. Thus, a first titanium nitride layer is formed on a substrate while minimizing the corrosion of the underlying layer. Subsequently, titanium tetrachloride is reacted with ammonia in a region where the rate of film deposition is determined by the reaction. Thus, a second titanium nitride layer is formed on the first titanium nitride layer while securing satisfactory step coverage.

(57) 要約: 四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより、基板上に窒化チタン膜を成膜する方法において、下地層の腐食が少ない方法が提供される。四塩化チタンとアンモニアを供給律速領域において反応させることにより、下地層の腐食を最小限に抑制しつつ基板上に第1の窒化チタン層が形成される。次に、四塩化チタンとアンモニアを反応律速領域において反応させることにより、良好なステップカバレッジを確保しつつ第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する。

WO 2005/064041 A1



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 窒化チタン膜の成膜

## 技術分野

[0001] 本発明は、四塩化チタン( $\text{TiCl}_4$ )とアンモニア( $\text{NH}_3$ )とを反応させることにより、被処理基板上に窒化チタン( $\text{TiN}$ )膜を成膜する成膜方法に関する。

## 背景技術

[0002] JP2000-68232Aは、 $\text{TiCl}_4$ 対 $\text{NH}_3$ の流量比を変えて $\text{TiN}$ 膜を成膜する方法を開示している。しかしながら、この成膜方法では、 $\text{TiCl}_4$ 対 $\text{NH}_3$ の流量比が適切に設定されていないため、成膜中に生成した $\text{TiCl}_x$  ( $x=1\sim 4$ )の $\text{Cl}$ や $\text{HCl}$ により、下地膜がエッチングされてしまうという問題がある。下地膜がエッチングされてしまうことにより、例えば、下地膜が導電層の場合には、導電層との間で膜剥がれが起き、コンタクト抵抗が増加してしまい、また、下地膜が誘電体膜の場合には、当該誘電体膜の静電容量が低下してしまい、ひいては素子のデバイス特性が低下するという問題が生じる。

## 発明の開示

[0003] 本発明は、上記の問題を解決することのできる成膜技術を提供することを目的とする。

[0004] この目的は特許請求の範囲の独立請求項に記載の発明により達成される。また従属請求項は本発明の更なる有利な具体例を規定する。

[0005] 上記課題を解決するために、本発明の第1の形態によれば、四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより、被処理基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜方法であって、前記四塩化チタンと前記アンモニアを供給律速領域において反応させることにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、前記四塩化チタンと前記アンモニアを反応律速領域において反応させることにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップとを備えたことを特徴とする成膜方法を提供する。

[0006] 第1のステップでは四塩化チタンの供給律速となる領域において第1の窒化チタン膜を成膜するため、成膜された第1の窒化チタン層中の四塩化チタンの濃度、及び

反応により生じた塩素ガスや塩酸ガスといった腐食性ガスの濃度はきわめて低い。したがって、下地層が腐食性ガスによりエッチングされ易い材料により構成される場合であっても、第1のステップにおいて下地層のエッチングを抑えることができる。また、第2のステップにおいて反応律速となる領域で第2の窒化チタン膜を成膜するため、良好なステップカバレッジを得ることができる。また、第2の窒化チタン膜を成膜する第2のステップでは、下地層は第1の窒化チタン膜で覆われている。第2のステップにおいて反応律速領域で第2の窒化チタン膜を成膜した場合であっても、下地層のエッチングを抑えることができる。すなわち、本発明によれば、下地層のエッチングを抑えつつ、ステップカバレッジの良好な窒化チタン膜を成膜することができる。

[0007] 前記第1のステップにおける前記アンモニアに対する前記四塩化チタンの分圧比は、前記第2のステップにおける前記分圧比より高いことが好ましい。例えば、前記第1のステップにおける前記分圧比は0.13以上0.2未満であり、前記第2のステップにおける前記分圧比は0.2以上1.5未満である。

[0008] また、前記第1のステップにおける前記被処理基板の温度は、前記第2のステップにおける前記被処理基板の温度より低いことが好ましい。この場合、前記第1のステップにおける前記被処理基板の温度は400℃未満であって、前記第2のステップにおける前記被処理基板の温度は400℃以上であることが好ましい。これによれば、下地層のエッチングを抑えつつ、さらに塩素濃度が低く、低抵抗な窒化チタン膜を成膜することができる。ひいては、デバイス特性の良好な素子を形成することができる。

[0009] また、本発明は、四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより、チャンバ内で被処理基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜方法であって、前記チャンバ内の圧力が $3.94 \times 10^{-4}$ 気圧以上 $1.32 \times 10^{-2}$ 気圧以下となる範囲において、前記四塩化チタンの流量に対する前記アンモニアの流量が第1の流量比となるように前記四塩化チタン及び前記アンモニアを前記チャンバに供給することにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、前記チャンバ内の圧力が $3.94 \times 10^{-4}$ 気圧以上 $1.32 \times 10^{-2}$ 気圧以下となる範囲において、前記四塩化チタンの流量に対する前記アンモニアの流量が第1の流量比より小さい第2の流量比となるように前記四塩化チタン及び前記アンモニアを前記チャンバに供給することにより、前記第

1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップとを備えたことを特徴とする成膜方法を提供する。

[0010] 本発明の第2の形態によれば、上記の成膜方法により成膜された窒化チタン膜を備えたことを特徴とする半導体装置を提供する。

[0011] 本発明の第3の形態によれば、成膜装置の制御コンピュータにより実行することが可能なソフトウェアが記録された記録媒体であって、当該ソフトウェアを実行することにより、前記制御コンピュータが前記成膜装置を制御して、四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより基板上に窒化チタン膜を成膜する、上記の成膜方法を実行させる記録媒体を提供する。

[0012] 本発明の第4の形態によれば、四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜システムにおいて、少なくとも1つの成膜装置であって、成膜チャンバと、前記成膜チャンバ内で基板を支持する基板支持体と、前記成膜チャンバ内で基板を支持する基板支持体と、第1のガス流量調整器が介設された前記成膜チャンバ内に四塩化チタンを供給する第1の供給路と、第2のガス流量調整器が介設された前記成膜チャンバ内にアンモニアを供給する第2の供給路と、前記成膜チャンバ内の雰囲気気を排気する排気装置と、が付設された少なくとも1つの成膜チャンバと、前記少なくとも1つの成膜装置を制御して、前記四塩化チタンと前記アンモニアを供給律速領域において反応させることにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、前記四塩化チタンと前記アンモニアを反応律速領域において反応させることにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップと、を実行させる制御部と、を備えたことを特徴とする成膜システムが提供される。

#### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]本実施形態に係る成膜方法を実施するTi成膜装置及びTiN成膜装置が搭載されたマルチチャンバタイプの成膜システム100を示す概略構成図である。

[図2]TiN成膜装置3を示す断面図である。

[図3]ウェハ昇降機構の他の例を示す図である。

[図4]TiN膜の成膜方法の第1実施形態を示すフローチャートである。

[図5]TiCl<sub>4</sub>分圧に対するTiN膜の成長速度を示す図である。

[図6]第1のTiN膜及び第2のTiN膜の成膜条件の一例を示す図である。

[図7]TiN膜の成膜方法の第2実施形態を示すフローチャートである。

[図8]本実施形態の成膜方法により成膜された第1のTiN膜24及び第2のTiN膜25を備えた半導体装置の一部を示す断面図である。

### 好適な実施形態の説明

- [0014] 以下、図面を参照しつつ、発明の実施の形態を通じて本発明を説明する。図1は、本実施形態に係る成膜方法を実施するTi成膜装置及びTiN成膜装置が搭載されたマルチチャンバタイプの成膜システム100を示す概略構成図である。成膜システム100は、プラズマCVDによりTi膜を成膜する2つのTi成膜装置1及び2、並びに熱CVDによりTiN膜を成膜する2つのTiN成膜装置3及び4の合計4つの成膜装置を有しており、これら成膜装置1、2、3及び4は、平面視で六角形をなすウェハ搬送室5の4つの辺にそれぞれ対応して設けられている。なお、本例において成膜システム100は、Ti成膜装置1及び2、並びにTiN成膜装置3及び4を有して構成されるが、他の例においては、Ti成膜装置1に代えて誘電体成膜装置を有して構成されてもよい。また、成膜システム100は、誘電体成膜装置をさらに有して構成されてもよい。
- [0015] ウェハ搬送室5の他の2つの辺にはそれぞれロードロック室6及び7が設けられている。これらロードロック室6及び7におけるウェハ搬送室5と反対側にはウェハ搬入出室8が設けられており、ウェハ搬入出室8のロードロック室6及び7と反対側には、被処理基板の一例であるウェハWを収容するウェハ収容器である3つのフープ(FOUP)Fを取り付け、成膜システム100に対してウェハWを搬入出するポート9、10及び11が設けられている。
- [0016] Ti成膜装置1及び2は、それぞれTi成膜チャンバ51を有し、TiN成膜装置3及び4は、それぞれTiN成膜チャンバ151を有し、これらTi成膜チャンバ51、TiN成膜チャンバ151、並びにロードロック室6及び7は、同図に示すように、ウェハ搬送室5の各辺にゲートバルブGを介して接続され、これらは各ゲートバルブGを開放することによりウェハ搬送室5と連通され、各ゲートバルブGを閉じることによりウェハ搬送室5から遮断される。また、ロードロック室6及び7のウェハ搬入出室8に接続される部分にもゲ

ートバルブGが設けられており、ロードロック室6及び7は、ゲートバルブGを開放することによりウェハ搬入入室8に連通され、これらを閉じることによりウェハ搬入入室8から遮断される。

[0017] ウェハ搬送室5内には、Ti成膜装置1及び2、TiN成膜装置3及び4、並びにロードロック室6及び7に対して、ウェハWの搬入出を行うウェハ搬送装置12が設けられている。このウェハ搬送装置12は、ウェハ搬送室5の略中央に配設されており、回転及び伸縮可能な回転・伸縮部13の先端にウェハWを保持する2つのブレード14a及び14bを有しており、これら2つのブレード14a及び14bは互いに反対方向を向くように回転・伸縮部13に取り付けられている。また、2つのブレード14a及び14bは個別に又は同時に伸縮可能である。なお、このウェハ搬送室5内は所定の真空度に保持されるようになっている。

[0018] ウェハ搬入入室8の天井部にはHEPAフィルタ(図示せず)が設けられており、このHEPAフィルタを通過した清浄な空気がウェハ搬入入室8内にダウンフロー状態で供給され、大気圧の清浄空気雰囲気中でウェハWの搬入出が行われるようになっている。ウェハ搬入入室8のフープF取り付け用の3つのポート9、10及び11にはそれぞれシャッター(図示せず)が設けられており、これらポート9、10及び11にウェハWを収容した又は空のフープが直接取り付けられ、取り付けられた際にシャッターが外れて外気の侵入を防止しつつウェハ搬入入室8と連通するようになっている。また、ウェハ搬入入室8の側面にはアライメントチャンバ15が設けられており、そこでウェハWのアライメントが行われる。

[0019] ウェハ搬入入室8内には、フープFに対するウェハWの搬入出及びロードロック室6及び7に対するウェハWの搬入出を行うウェハ搬送装置16が設けられている。このウェハ搬送装置16は、多関節アーム構造を有しており、フープFの配列方向に沿ってレール18上を走行可能となっており、その先端のハンド17上にウェハWを載せてその搬送を行う。

[0020] ウェハ搬送装置12及び16の動作等、成膜システム100全体の制御は、制御部19によって行われる。

[0021] このような成膜システム100においては、まず、大気圧の清浄空気雰囲気に保持さ

れたウェハ搬入入室8内のウェハ搬送装置16により、いずれかのフープFからウェハWを一枚取り出してアライメントチャンバ15に搬入し、ウェハWの位置合わせを行う。次いで、ウェハWをロードロック室6及び7のいずれかに搬入し、そのロードロック内を真空引きした後、ウェハ搬送室5内のウェハ搬送装置12によりそのロードロック内のウェハを取り出し、ウェハWをTi成膜装置1又は2のTi成膜チャンバ51内に装入してTi膜の成膜を行い、Ti成膜後、ウェハ搬送装置12によりウェハWをTi成膜チャンバ51から取り出し、引き続きTiN成膜装置3又は4のTiN成膜チャンバ151に装入してTiN膜の成膜を行う。すなわち、Ti成膜及びTiN成膜は、in-situで連続的に実施される。その後成膜後のウェハWをウェハ搬送装置12によりロードロック室6及び7のいずれかに搬入し、その中を大気圧に戻した後、ウェハ搬入入室8内のウェハ搬送装置16によりロードロック室内のウェハWを取り出し、フープFのいずれかに收容される。このような動作を1ロットのウェハWに対して行い、1セットの処理が終了する。

[0022] 図2は、TiN成膜装置3を示す断面図である。TiN成膜装置3及び4は、同一の構成を有するため、以下においてTiN成膜装置3についてその構成を説明する。Ti成膜装置3は、上述したようにTiN成膜チャンバ151を有している。このTiN成膜チャンバ151は、気密に構成された略円筒状のチャンバであり、その中にはウェハWを水平に支持するためのサセプタ52がその中央下部に設けられた円筒状の支持部材53により支持された状態で配置されている。

[0023] このサセプタ52はAlN等のセラミックスからなり、その外縁部にはウェハWをガイドするためのガイドリング54が設けられている。また、サセプタ52にはヒータ55が埋め込まれており、このヒータ55はヒータ電源56から給電されることによりウェハWを所定の温度に加熱する。サセプタ52には、下部電極として機能する電極58がヒータ55の上に埋設されている。

[0024] チャンバ151の天壁151aには、絶縁部材59を介してシャワーヘッド60が設けられている。このシャワーヘッド60は、上段ブロック体60a、中段ブロック体60b、下段ブロック体60cで構成されている。下段ブロック体60cの外周近傍には、リング状をなすヒータ96が埋設されており、このヒータ96はヒータ電源97から給電されることにより、シャワーヘッド60を所定温度に加熱することが可能となっている。



[0025] 下段ブロック体60cにはガスを吐出する吐出孔67と68とが交互に形成されている。上段ブロック体60aの上面には、第1のガス導入口61と、第2のガス導入口62とが形成されている。上段ブロック体60aの中では、第1のガス導入口61から多数のガス通路63が分岐している。中段ブロック体60bにはガス通路65が形成されており、上記ガス通路63が水平に延びる連通路63aを介してこれらガス通路65に連通している。また、上段ブロック体60aの中では、第2のガス導入口62から多数のガス通路64が分岐している。中段ブロック体60bにはガス通路66が形成されており、上記ガス通路64がこれらガス通路66に連通している。さらにこのガス通路66が中段ブロック体60b内に水平に延びる連通路66aに接続されており、この連通路66aが下段ブロック体60cの多数の吐出孔68に連通している。

[0026] ガス供給機構110は、クリーニングガスである $\text{ClF}_3$ ガスを供給する $\text{ClF}_3$ ガス供給源111、Ti含有ガスである $\text{TiCl}_4$ ガスを供給する $\text{TiCl}_4$ ガス供給源112、 $\text{N}_2$ ガスを供給する第1の $\text{N}_2$ ガス供給源113、窒化ガスである $\text{NH}_3$ ガスを供給する $\text{NH}_3$ ガス供給源114、 $\text{N}_2$ ガスを供給する第2の $\text{N}_2$ ガス供給源115を有している。そして、 $\text{ClF}_3$ ガス供給源111には $\text{ClF}_3$ ガス供給ライン116が、 $\text{TiCl}_4$ ガス供給源112には $\text{TiCl}_4$ ガス供給ライン117が、第1の $\text{N}_2$ ガス供給源113には第1の $\text{N}_2$ ガス供給ライン118が、 $\text{NH}_3$ ガス供給源114には $\text{NH}_3$ ガス供給ライン119が、第2の $\text{N}_2$ ガス供給源115には第2の $\text{N}_2$ ガス供給ライン120が、それぞれ接続されている。また、図示しないが、ガス供給機構110はArガス供給源も有している。そして、各ガス供給ラインには、マスフローコントローラ122と、このマスフローコントローラ122を挟んで2つのバルブ121と、が設けられている。また、 $\text{TiCl}_4$ ガス供給ライン117には、排気管87と繋がるプリフローライン124が接続されている。

[0027] シャワーヘッド60の第1のガス導入口61には $\text{TiCl}_4$ ガス供給源112から延びる $\text{TiCl}_4$ ガス供給ライン117が接続されており、この $\text{TiCl}_4$ ガス供給ライン117には $\text{ClF}_3$ ガス供給源111から延びる $\text{ClF}_3$ ガス供給ライン116および第1の $\text{N}_2$ ガス供給源113から延びる第1の $\text{N}_2$ ガス供給ライン118が接続されている。また、第2のガス導入口62には $\text{NH}_3$ ガス供給源114から延びる $\text{NH}_3$ ガス供給ライン119が接続されており、この $\text{NH}_3$ ガス供給ライン119には、第2の $\text{N}_2$ ガス供給源115から延びる第2の $\text{N}_2$ ガス供給

ライン120が接続されている。したがって、プロセス時には、 $\text{TiCl}_4$  ガス供給源112からの $\text{TiCl}_4$  ガスが第1の $\text{N}_2$  ガス供給源113からの $\text{N}_2$  ガスとともに $\text{TiCl}_4$  ガス供給ライン117を介してシャワーヘッド60の第1のガス導入口61からシャワーヘッド60内に至り、ガス通路63、65を経て吐出孔67からTiN成膜チャンバ151内へ吐出される一方、 $\text{NH}_3$  ガス供給源114からの窒化ガスである $\text{NH}_3$  ガスが第2の $\text{N}_2$  ガス供給源115からの $\text{N}_2$  ガスとともに $\text{NH}_3$  ガス供給ライン119を介してシャワーヘッド60の第2のガス導入口62からシャワーヘッド60内に至り、ガス通路64、66を経て吐出孔68からTiN成膜チャンバ151内へ吐出される。すなわち、シャワーヘッド60は、 $\text{TiCl}_4$  ガスと $\text{NH}_3$  ガスが独立してTiN成膜チャンバ151内に供給されるポストミックスタイプとなっており、これらは吐出後に混合され反応が生じる。なお、バルブ121およびマスフローコントローラ122はコントローラ123によって制御される。

[0028] TiN成膜チャンバ151の底壁151bの中央部には円形の穴85が形成されており、底壁151bにはこの穴85を覆うように下方に向けて突出する排気室86が設けられている。排気室86の側面には排気管87が接続されており、この排気管87には排気装置88が接続されている。そしてこの排気装置88を作動させることによりTiN成膜チャンバ151内を、排気室86を介して所定の真空度まで均一に減圧することが可能となっている。

[0029] サセプタ52には、ウェハWを支持して昇降させるための3本(2本のみ図示)のウェハ支持ピン89がサセプタ52の表面に対して突没可能に設けられ、これらウェハ支持ピン89は支持部90に支持されている。そして、ウェハ支持ピン89は、モータ等の駆動機構91により支持部90及び支持部90を支持する支持棒93を介して昇降される。例えば、支持ピン89、支持部90、及び／又は支持棒93は、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )等のセラミックや、石英材料により構成される。

[0030] また、例えば、成膜にプラズマを用いる場合や、塩素系ガス等の帯電しやすい反応ガスを用いる場合といった、サセプタ52に形成した膜表面が帯電しやすい場合、ウェハ支持ピン89は、少なくともその表面が導電性材料により構成されるのが好ましい。また、当該導電性材料は、例えばニッケル(Ni)、ハステロイ(商標)等のクリーニングガスに対して腐食耐性の高い材料であることが望ましい。また、当該導電性材料は、

例えばカーボン等を含む材料といった、導電性を有するセラミックス材料であってもよい。ウェハ支持ピン89の少なくとも表面が導電性材料により構成される場合、ウェハ支持ピン89は、少なくともウェハ支持ピン89がウェハWに接触したときに、接地されるように構成されるのが望ましい。

[0031] Ti成膜チャンバ51の側壁には、ウェハ搬送室5との間でウェハwの搬入出を行うための搬入出口92と、この搬入出口92を開閉するゲートバルブGとが設けられている。なお、本実施形態においてTi成膜チャンバ51は、Ti成膜チャンバ51の上部に高周波電源が接続されたプラズマCVD装置であり、その他についてはTiN成膜チャンバ151と同様の構成を有する。

[0032] 図3は、ウェハ昇降機構の他の例を示す図である。本例においてウェハ昇降機構は、ウェハ支持ピン89、支持部90、支持棒93、及び除電ピン94を有して構成される。ウェハ支持ピン89及び支持部90は、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )等のセラミック材料や、石英材料により構成されている。また、支持棒93及び除電ピン94は、少なくとも表面が、例えば、Ni、ハステロイ等のNi合金の導電性材料により構成されている。また、除電ピン94は、一部がサセプタ52に接触可能に設けられており、少なくとも除電ピン94がサセプタ52に接触している場合において接地されるように構成される。この場合、除電ピン94は、サセプタ52におけるウェハWが載置される面と反対の面に接触可能に構成されるのが望ましい。また、ウェハ支持ピン89及び支持部90も少なくとも表面が導電性材料により構成され、除電ピン94と電氣的に接続されるのが好ましい。

[0033] 図3(a)から(c)に示す例において、除電ピン94は、その一部が支持棒93の内部に収納可能に構成されている。また、除電ピン94は、ウェハ支持ピン89が昇降する方向において、支持部90から一部が突出するように構成されている。除電ピン94は、除電ピン94がサセプタ53に接触していない場合における除電ピン94とサセプタ52との間隔が、当該場合におけるウェハ支持ピン89とウェハWとの間隔より狭くなるように構成されるのが望ましい。すなわち、ウェハ支持ピン89をウェハWに近づく方向に移動させる動作において、ウェハ支持ピンがウェハWに接触するよりも先に除電ピン94がサセプタ52に接触するように構成されるのが望ましい。

- [0034] また、除電ピン94は、除電ピン94が支持棒93の内部に収納される方向において力を受けた場合、当該内部に収納され、当該力を受けなくなった場合、当該内部から再度突出するように構成されている。例えば、除電ピン94は、支持棒93の内部において弾性体により支持されている。
- [0035] 次に、ウェハ昇降機構の動作について説明する。ウェハWに対するTiN膜の成膜が終了すると、ウェハ支持ピン89及び除電ピン94は、それぞれウェハW及びサセプタ52から所定の距離隔てた位置にある(図3(a))。すなわち、ウェハ支持ピン89及び除電ピン94は、それぞれウェハW及びサセプタ52に接触していない。
- [0036] 駆動機構91が、ウェハ支持ピン89をウェハWに近づける方向に移動させると、まず、除電ピン94がサセプタ52に接触する(図3(b))。サセプタ52の表面には、ウェハWにTiN膜を成膜する工程においてTiN膜が成膜されているため、接地された除電ピン94を介してサセプタ52及びウェハWに蓄積した電荷が除去される。そして、駆動機構91が、ウェハ支持ピン89をさらに当該方向に移動させると、ウェハ支持ピン89は、ウェハWに接触した後、ウェハWをサセプタ52から持ち上げ保持する。(図3(c))。
- [0037] 図3(d)に示す例では、除電ピン94は弾性体により構成される。除電ピン94は、弾性を有する導電性材料により構成されてもよく、また、同図に示すように導電性材料により例えばバネ形状等の弾性を有する形状に構成されてもよい。本例の除電ピン94は、ウェハ支持ピン89の昇降方向において弾性を有するように支持部90上に設けられている。
- [0038] 図3(d)に示す例においても、除電ピン94は、除電ピン94がサセプタ52に接触していない場合における除電ピン94とサセプタ52との間隔が、当該場合におけるウェハ支持ピン89とウェハWとの間隔より狭くなるように設けられるのが望ましい。本例のウェハ昇降機構は、図3(a)から(c)において説明した例と同様に動作する。
- [0039] 図3に示す例によれば、接地された除電ピン94をサセプタ52に接触させるため、サセプタ52に蓄積された電荷を放電することができる。したがって、ウェハWとサセプタ52との間、又は、ウェハWとサセプタ52の表面のTiN膜との間の電位差をきわめて低くすることができるため、ウェハW上に形成された素子の静電破壊を抑えることがで

きる。

[0040] 再度図2を参照すると、成膜システム100の全体の動作を自動制御する制御部19は、中央演算装置(CPU)19a、CPUをサポートする回路19b、および制御ソフトウェアを格納した記録媒体19cを有する制御コンピュータとして実現されている。制御部19は、TiN成膜装置3の全ての機能要素(ヒーター電源56、排気装置88、駆動機構91、ヒーター電源97、バルブ121およびマスフローコントローラ122を制御するコントローラ123等)を、信号ライン19d(一部のみを図示した)を介して、所定のプロセスレシピにより定義された様々なプロセス条件(プロセスガス流量、プロセス圧力、プロセス温度等)が実現されるように制御する。

[0041] 記録媒体19cは、制御コンピュータすなわち制御部19に固定的に設けられるもの、或いは制御コンピュータに設けられた読み取り装置に着脱自在に装着されて該読み取り装置により読み取り可能なものであってもよい。最も典型的な実施形態においては、記録媒体19cは、成膜システム100のメーカーのサービスマンによってプロセスレシピを含む制御ソフトウェアがインストールされたハードディスクドライブである。他の実施形態においては、記録媒体19cは、制御ソフトウェアが書き込まれたCD-ROMまたはDVD-ROMのようなリムーバブルディスクであり、このようなリムーバブルディスクは制御コンピュータに設けられた光学的読取装置により読み取られる。記録媒体19cは、RAMまたはROMのいずれの形式のものであってもよく、また、記録媒体19cは、カセット式のROMのようなものであってもよい。要するに、コンピュータの技術分野において知られている任意のものを記録媒体19cとして用いることが可能である。なお、複数の成膜システム100が配置される工場においては、各成膜システム100の制御コンピュータ(制御部19)を統括的に制御する管理コンピュータに制御ソフトウェアが格納されていてもよい。この場合、各成膜システム100は通信回線を介して管理コンピュータにより操作され、所定のプロセスを実行する。

[0042] 次に、本実施形態のTiN膜の成膜方法について説明する。以下において、Ti成膜装置1又は2においてウェハWにTi膜を成膜した後、TiN成膜装置3においてTiN膜を成膜する場合を例に説明する。以下に説明する方法は、好ましくは、制御コンピュータ(制御部)19の記録媒体19cに記録されたプロセススケジュールおよびプロセス

レシピに基づいて自動的に実行される。

[0043] 図4は、TiN膜の成膜方法の第1実施形態を示すフローチャートである。Ti成膜装置1又は2においてウェハWにTi膜を成膜した後、ウェハ搬送装置12がTi成膜装置1又は2内からウェハ搬送室5へウェハWを取り出す。また、排気装置88がTiN成膜チャンバ151内を真空排気することにより、TiN成膜チャンバ151内を所定の圧力にする。次に、ゲートバルブGを開放し、ウェハ搬送装置12が、ウェハ搬送室5から搬入出口92を介してウェハWをTiN成膜チャンバ151内へ搬入する(ステップ500)。

[0044] 次に、TiN成膜チャンバ151内に $N_2$ ガス及び $NH_3$ ガスを供給するとともに、ヒータ5を加熱することによりウェハWを予備加熱する。加熱されたウェハWが所定の温度に略安定し、プリフローライン124を介して $TiCl_4$ のプリフローを行った後、 $TiCl_4$ ガスは $TiCl_4$ 供給ライン177を、 $NH_3$ ガスはバルブ121を、また、 $N_2$ ガスは $N_2$ ガス供給ライン118及び120を介して、TiN成膜チャンバ151に供給する。このとき、TiN成膜チャンバ151に供給する $TiCl_4$ 及び $NH_3$ の流量は、ウェハW上における $TiCl_4$ と $NH_3$ との反応が供給律速となるように設定される。すなわち、ウェハW上において $TiCl_4$ と $NH_3$ とが供給律速領域において反応するように、 $NH_3$ に対する $TiCl_4$ の分圧比が設定される。そして、所定の温度に加熱されたウェハWにおいて $TiCl_4$ ガスと $NH_3$ ガスとが反応することにより、ウェハWのTi膜上に第1のTiN膜が成膜される(ステップ510)。

[0045] 本実施形態では、ウェハW上における $TiCl_4$ と $NH_3$ との反応が供給律速となるように、 $NH_3$ と $TiCl_4$ との流量比 $NH_3/TiCl_4$ が60以下に設定される。好ましくは、 $NH_3$ と $TiCl_4$ との流量比 $NH_3/TiCl_4$ が2.5〜15の範囲に設定され、より好ましくは5〜7.5の範囲に設定される。また、この場合において、 $TiCl_4$ の流量は6〜18sccmに、また、 $NH_3$ の流量は45〜90sccmの範囲で設定されるのが好ましい。TiN成膜チャンバ151の内部圧力は、0.3〜10Torr( $3.94 \times 10^{-4}$ 〜 $1.32 \times 10^{-2}$ 気圧)、好ましくは、1〜8Torr( $1.32 \times 10^{-3}$ 〜 $1.06 \times 10^{-2}$ 気圧)の範囲で設定される。また、ウェハWの温度は、350〜700℃の範囲で設定される。

[0046] 第1のTiN膜を成膜した後、TiN成膜チャンバ151に窒素原子を含むガスの一例である $NH_3$ を供給することにより、第1のTiN膜をアニールしてもよい。例えば、TiN成膜チャンバ151に供給される $NH_3$ ガスの流量は45〜90sccmの範囲で設定され、

TiN成膜チャンバ151の内部圧力は $0.3\sim 10\text{Torr}$  ( $3.94\times 10^{-4}\sim 1.32\times 10^{-2}$ 気圧)、好ましくは、 $1\sim 8\text{Torr}$  ( $1.32\times 10^{-3}\sim 1.06\times 10^{-2}$ 気圧)の範囲で設定される。また、ウェハWの温度は $350\sim 700^{\circ}\text{C}$ に設定され、好ましくはウェハWは $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 程度の温度に加熱される。これにより、第1のTiN膜に含まれる塩素濃度をさらに低減させることができるため、抵抗率が低く、バリア性の良好なTiN膜を得ることができる。

[0047] 本実施形態では、窒素原子を含むガスとして $\text{NH}_3$ ガスにより第1のTiN膜をアニールしているが、他の実施形態として窒素原子を含むガスとして、窒素ガスやモノメチルヒドラジンガスを用いてもよく、また、例えば水素ガス等の水素原子を含むガスにより第1のTiN膜をアニールしてもよい。また、本実施形態では第1のTiN膜の成膜及びアニールをTiN成膜チャンバ151、すなわち、同一のチャンバにおいて行っているが、他の実施形態として第1のTiN膜を成膜した後、ウェハWを他のチャンバに搬入し、そこで当該アニールを行ってもよい。

[0048] 次に、TiN成膜チャンバ151に供給する $\text{TiCl}_4$ 及び $\text{NH}_3$ の流量を、ウェハW上における $\text{TiCl}_4$ と $\text{NH}_3$ との反応が反応律速となるように変化させる。すなわち、ウェハW上において $\text{TiCl}_4$ と $\text{NH}_3$ とが反応律速領域において反応するように、 $\text{NH}_3$ に対する $\text{TiCl}_4$ の分圧比を変化させる。具体的には、当該分圧比が、第1のTiN膜を成膜するステップ(ステップ500)における分圧比より高くなるように、 $\text{TiCl}_4$ 及び $\text{NH}_3$ の流量を設定する。そして、所定の温度に加熱されたウェハWにおいて $\text{TiCl}_4$ ガスと $\text{NH}_3$ ガスとが反応することにより、ウェハWの第1のTiN膜上に第2のTiN膜が成膜される(ステップ520)。第2のTiN膜は、第1のTiN膜より厚く形成されるのが望ましい。

[0049] 本実施形態では、ウェハW上における $\text{TiCl}_4$ と $\text{NH}_3$ との反応が反応律速となるように、 $\text{NH}_3$ と $\text{TiCl}_4$ との流量比 $\text{NH}_3/\text{TiCl}_4$ が16以下に設定される。好ましくは、 $\text{NH}_3$ と $\text{TiCl}_4$ との流量比 $\text{NH}_3/\text{TiCl}_4$ が $0.3\sim 10$ の範囲に設定され、より好ましくは $0.7\sim 5$ の範囲に設定される。また、この場合において、 $\text{TiCl}_4$ の流量は $9\sim 130\text{sccm}$ に、また、 $\text{NH}_3$ の流量は $45\sim 90\text{sccm}$ の範囲で設定されるのが好ましい。TiN成膜チャンバ151の内部圧力は、 $0.3\sim 10\text{Torr}$  ( $3.94\times 10^{-4}\sim 1.32\times 10^{-2}$ 気圧)、好ましくは、 $1\sim 8\text{Torr}$  ( $1.32\times 10^{-3}\sim 1.06\times 10^{-2}$ 気圧)の範囲で設定され、より好ましく

は、1〜5Torr( $1.32 \times 10^{-3}$ 〜 $6.6 \times 10^{-3}$ 気圧)に設定される。また、ウェハWの温度は、350〜700℃の範囲で設定される。

[0050] 第2のTiN膜を成膜した後、 $\text{TiCl}_4$ 及び $\text{NH}_3$ の供給を停止し、図示しないパージラインから $\text{N}_2$ ガスをパージガスとしてTiN成膜チャンバ151に所定の流量で供給することにより、TiN成膜チャンバ151内をパージし、TiN成膜チャンバ151内の残留ガスを除去する。TiN成膜チャンバ151内をパージした後、 $\text{N}_2$ ガス及び $\text{NH}_3$ ガスをTiN成膜チャンバ151内に供給することにより、第2のTiN膜をアニールしてもよい。この場合、第1のTiN膜アニールするステップと同様の条件で第2のTiN膜をアニールするのが好ましい。これにより、第1のTiN膜に含まれる塩素濃度をさらに低減させることができるため、抵抗率が低く、バリア性の良好なTiN膜を得ることができる。

[0051] 図5は、 $\text{TiCl}_4$ 分圧に対するTiN膜の成長速度を示す図である。図5に示すように、TiN成膜チャンバ151に供給される $\text{NH}_3$ の流量を一定にした状態で、 $\text{NH}_3$ に対する $\text{TiCl}_4$ の分圧を増加させると、TiN膜の成長速度は、 $\text{TiCl}_4$ の分圧が低い範囲において略一定の割合で増加する(図5の範囲I)。すなわち、TiN膜の成長速度は、範囲Iにおいて $\text{TiCl}_4$ の分圧に略比例して増加する。本実施形態において第1のTiN膜は、 $\text{NH}_3$ に対する $\text{TiCl}_4$ の分圧が範囲Iに入るような流量で $\text{TiCl}_4$ 及び $\text{NH}_3$ をTiN成膜チャンバ151に供給することにより成膜される。

[0052] また、 $\text{TiCl}_4$ の分圧を範囲Iから増加させると、TiN膜の成長速度は、 $\text{TiCl}_4$ の分圧に略比例して減少する。そして、さらに $\text{TiCl}_4$ の分圧を増加させると、TiN膜の成長速度は、 $\text{TiCl}_4$ の分圧によらず略一定となる(同図の範囲II)。本実施形態において第2のTiN膜は、 $\text{NH}_3$ に対する $\text{TiCl}_4$ の分圧が範囲IIに入るような流量で $\text{TiCl}_4$ 及び $\text{NH}_3$ をTiN成膜チャンバ151に供給することにより成膜される。

[0053] 図6は、第1のTiN膜及び第2のTiN膜の好ましい成膜条件の一例を示す図である。図6(a)は第1のTiN膜の成膜条件を、また、図6(b)は第2のTiN膜の成膜条件を示す図である。

[0054] 図6(a)に示すように、第1のTiN膜は、 $\text{NH}_3$ に対する $\text{TiCl}_4$ の分圧比が0.13から0.20程度となるような範囲において、TiN成膜チャンバ151に $\text{TiCl}_4$ 及び $\text{NH}_3$ を供給することにより成膜されるのが好ましい。この場合、制御部190は、TiN成膜チャンバ



151の全圧を5Torr( $6.58 \times 10^{-3}$  atm)程度に制御するのが好ましい。

[0055] また、図6(b)に示すように、第2のTiN膜は、 $\text{NH}_3$ に対する $\text{TiCl}_4$ の分圧比が0.20から1.50程度となるような範囲において、TiN成膜チャンバ151に $\text{TiCl}_4$ 及び $\text{NH}_3$ を供給することにより成膜されるのが好ましい。この場合においても、制御部190は、TiN成膜チャンバ151の全圧を5Torr程度に制御するのが好ましい。

[0056] 図7は、TiN膜の成膜方法の第2実施形態を示すフローチャートである。本実施形態の成膜方法は、第1のTiN膜を成膜するときのウェハWの温度が、第2のTiN膜を成膜するときのウェハWの温度よりも低い。また、本実施形態の成膜方法は、第1のTiN膜を所定のTiN成膜装置(チャンバ)で成膜した後、第2のTiN膜を他のTiN成膜装置において成膜する。以下、フローチャートを参照して本実施形態のTiN膜の成膜方法を説明する。

[0057] まず、ウェハ搬送装置12が、ウェハ搬送室5から搬入出口92を介してウェハWをTiN成膜装置3内のTiN成膜チャンバ151に搬入する(ステップ500)。次に、TiN成膜チャンバ151内に $\text{N}_2$ ガス及び $\text{NH}_3$ ガスを供給するとともに、ヒータ55を加熱することによりウェハWを予備加熱する(ステップ502)。ウェハWは、200℃から400℃の範囲に加熱されるのが好ましく、さらに好ましくは、300℃から400℃の範囲で加熱される。加熱されたウェハWの温度が略安定した後、第1実施形態と同様に、 $\text{TiCl}_4$ と $\text{NH}_3$ との反応が供給律速領域において第1のTiN膜をウェハW上に成膜する(ステップ510)。

[0058] ウェハW上に第1のTiN膜を成膜した後、ウェハ搬送装置12は、TiN成膜装置3からウェハWを取り出し、TiN成膜装置4内のTiN成膜チャンバ151に搬入する(ステップ512)。次に、TiN成膜チャンバ151内に $\text{N}_2$ ガス及び $\text{NH}_3$ ガスを供給するとともに、ヒータ55を加熱することによりウェハWを予備加熱する(ステップ502)。ウェハWは、第1のTiN膜を成膜したときのウェハWの温度、すなわち、TiN成膜装置3内においてウェハWが加熱された温度より高い温度に加熱される。ウェハWは、400℃から700℃の範囲に加熱されるのが好ましく、さらに好ましくは、450℃から650℃の範囲で加熱される。加熱されたウェハWの温度が略安定した後、第1実施形態と同様に、 $\text{TiCl}_4$ と $\text{NH}_3$ との反応が反応律速領域において第2のTiN膜をウェハW上に成膜す

る(ステップ520)。

- [0059] 本実施形態では、第1のTiN膜及び第2のTiN膜をそれぞれ異なるTiN成膜装置において成膜しているが、他の例では、同一のTiN成膜装置においてウェハWの加熱温度を変えることにより、第1のTiN膜及び第2のTiN膜を成膜してもよい。この場合、ウェハW(又はサセプタ52)は、昇温及び／又は降温が高速なランプ加熱により加熱されるのが好ましい。
- [0060] 以上の例においては、第1のTiN膜を成膜するステップ及び第2のTiN膜を成膜するステップにおいて、 $\text{TiCl}_4$  及び  $\text{NH}_3$  の流量を制御することにより、それぞれ供給律速領域及び反応律速領域においてTiN膜を成膜しているが、他の例においては、チャンバ内の圧力やウェハWの温度等の他のプロセスパラメータを制御することにより、供給律速領域及び反応律速領域においてTiN膜を成膜してもよい。
- [0061] 図8は、本実施形態の成膜方法により成膜された第1のTiN膜24及び第2のTiN膜25を備えた半導体装置の一部を示す断面図である。
- [0062] 図8(a)は、コンタクトホール22を有する半導体装置の一部を示す断面図である。本例の半導体装置は、下地層20、層間絶縁膜21、コンタクトホール22、Ti膜23、第1のTiN膜24、及び第2のTiN膜25を有して構成される。コンタクトホール22は、下地層20に達するように層間絶縁膜21に形成されている。下地層20へのコンタクト層としてTi膜23が、コンタクトホール22の内壁及び層間絶縁膜21上に形成されており、バリア層として第1のTiN膜24及び第2のTiN膜25が、本実施形態の成膜方法によりTi膜23上に形成されている。第2のTiN膜25上に、AlやW等の金属膜を成膜することにより、半導体装置を構成する配線層を形成するとともにコンタクトホール22を埋め込む。下地層20は、例えば、金属層、多結晶Si等の半導体層、コバルトシリサイド(CoSi)やニッケルシリサイド(NiSi)等のシリサイド層等である。
- [0063] 図8(b)は、電界効果型トランジスタを有する半導体装置の一部を示す断面図である。本例の半導体装置は、下地層20、ゲート誘電膜26、第1のTiN膜24、及び第2のTiN膜25を有して構成される。下地層20は、ソース及びドレイン並びにチャンネルが形成された半導体層であり、当該チャンネル上にゲート誘電膜26が形成されており、ゲート電極として第1のTiN膜24及び第2のTiN膜25が、本実施形態の成膜方法に

よりゲート誘電膜26上に形成されている。ゲート誘電膜26は、例えば酸化ハフニウム( $\text{HfO}_2$ )等の高誘電体材料からなる膜であることが望ましい。

[0064] 図8(c)は、キャパシタを有する半導体装置の一部を示す断面図である。本例の半導体装置は、層間絶縁膜21、キャパシタを構成する下部電極27、キャパシタ誘電膜28、第1のTiN膜24、及び第2のTiN膜25を有して構成される。下部電極27は、例えば多結晶Si等の導電体により層間絶縁膜21上に形成されている。下部電極27の表面及び層間絶縁膜26上にキャパシタ誘電膜28が形成されており、上部電極として第1のTiN膜24及び第2のTiN膜25が、本実施形態の成膜方法により誘電体膜26上に形成されている。

[0065] 上記発明の実施の形態を通じて説明された実施例や応用例は、用途に応じて適宜に組み合わせて、又は変更若しくは改良を加えて用いることができ、本発明は上述した実施形態の記載に限定されるものではない。そのような組み合わせ又は変更若しくは改良を加えた形態も本発明の技術的範囲に含まれ得ることが、特許請求の範囲の記載から明らかである。

## 請求の範囲

- [1] 四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより、被処理基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜方法であって、  
前記四塩化チタンと前記アンモニアを供給律速領域において反応させることにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、  
前記四塩化チタンと前記アンモニアを反応律速領域において反応させることにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップとを備えたことを特徴とする成膜方法。
- [2] 前記第1のステップにおける前記アンモニアに対する前記四塩化チタンの分圧比は、前記第2のステップにおける当該分圧比より高いことを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。
- [3] 前記第1のステップにおける前記分圧比は0.13以上0.2未満であり、前記第2のステップにおける前記分圧比は0.2以上1.5未満であることを特徴とする請求項2に記載の成膜方法。
- [4] 前記第1のステップにおける前記被処理基板の温度は、前記第2のステップにおける前記被処理基板の温度より低いことを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の成膜方法。
- [5] 前記第1のステップにおける前記被処理基板の温度は400℃未満であって、前記第2のステップにおける前記被処理基板の温度は400℃以上であることを特徴とする請求項4に記載の成膜方法。
- [6] 四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより、チャンバ内で被処理基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜方法であって、  
前記チャンバ内の圧力が $3.94 \times 10^{-4}$ 気圧以上 $1.32 \times 10^{-2}$ 気圧以下となる範囲において、前記四塩化チタンの流量に対する前記アンモニアの流量が第1の流量比となるように前記四塩化チタン及び前記アンモニアを前記チャンバに供給することにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、  
前記チャンバ内の圧力が $3.94 \times 10^{-4}$ 気圧以上 $1.32 \times 10^{-2}$ 気圧以下となる範囲において、前記四塩化チタンの流量に対する前記アンモニアの流量が第1の流量比

より小さい第2の流量比となるように前記四塩化チタン及び前記アンモニアを前記チャンバに供給することにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップと

を備えたことを特徴とする成膜方法。

- [7] 前記第1の流量比は、2.5以上60以下であることを特徴とする請求項6に記載の成膜方法。
- [8] 前記第1の流量比は、2.5以上15以下であることを特徴とする請求項6に記載の成膜方法。
- [9] 前記第1の流量比は16以上であって、前記第2の流量比は16未満であることを特徴とする請求項6に記載の成膜方法。
- [10] 前記第2の流量比は、0.3以上10以下であることを特徴とする請求項9に記載の成膜方法。
- [11] 前記第1のステップ及び前記第2のステップは、チャンバ内に前記被処理基板を載置することにより、前記第1の窒化チタン膜及び前記第2の窒化チタン膜を成膜しており、  
当該成膜方法は、前記第1のステップ及び前記第2のステップの少なくとも一方の後に、前記チャンバ内をパージガスでパージするステップをさらに備えたことを特徴とする請求項1から10のいずれか1項に記載の成膜方法。
- [12] 前記パージガスは、窒素ガス、水素ガス、及びアルゴンガスのうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項11に記載の成膜方法。
- [13] 前記第1のステップ及び前記第2のステップの少なくとも一方の後に、前記第1の窒化チタン層及び前記第2の窒化チタン層の少なくとも一方を、窒素原子又は水素原子を含むガスでアニールするステップをさらに備えたことを特徴とする請求項1から12のいずれか1項に記載の成膜方法。
- [14] 前記窒素原子又は水素原子を含むガスは、アンモニアガス、水素ガス、窒素ガス、及びモノメチルヒドラジンガスのうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項13に記載の成膜方法。
- [15] 請求項1から14のいずれか1項に記載の成膜方法により成膜された窒化チタン膜

を備えたことを特徴とする半導体装置。

- [16] 成膜装置の制御コンピュータにより実行することが可能なソフトウェアが記録された記録媒体であって、当該ソフトウェアを実行することにより、前記制御コンピュータが前記成膜装置を制御して、四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜方法を実行させるものにおいて、

前記成膜方法が、

前記四塩化チタンと前記アンモニアを供給律速領域において反応させることにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、

前記四塩化チタンと前記アンモニアを反応律速領域において反応させることにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップとを備えたことを特徴とする、記録媒体。

- [17] 成膜装置の制御コンピュータにより実行することが可能なソフトウェアが記録された記録媒体であって、当該ソフトウェアを実行することにより、前記制御コンピュータが前記成膜装置を制御して、四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜方法を実行させるものにおいて、

前記成膜方法が、

前記チャンバ内の圧力が $3.94 \times 10^{-4}$ 気圧以上 $1.32 \times 10^{-2}$ 気圧以下となる範囲において、前記四塩化チタンの流量に対する前記アンモニアの流量が第1の流量比となるように前記四塩化チタン及び前記アンモニアを前記チャンバに供給することにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、

前記チャンバ内の圧力が $3.94 \times 10^{-4}$ 気圧以上 $1.32 \times 10^{-2}$ 気圧以下となる範囲において、前記四塩化チタンの流量に対する前記アンモニアの流量が第1の流量比より小さい第2の流量比となるように前記四塩化チタン及び前記アンモニアを前記チャンバに供給することにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップと

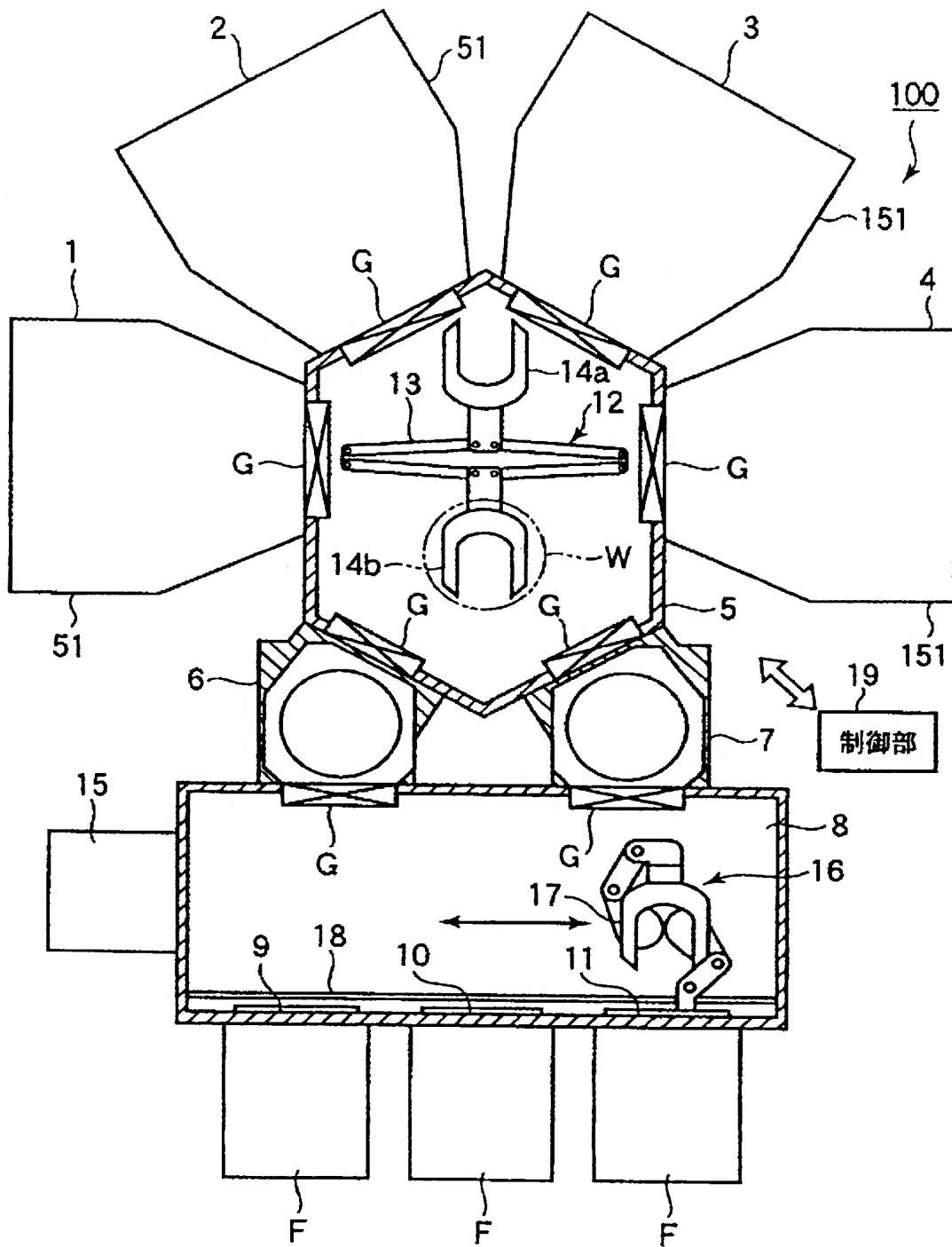
を備えたことを特徴とする記録媒体。

- [18] 四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜システムにおいて、

少なくとも1つの成膜装置であって、成膜チャンバと、前記成膜チャンバ内で基板を支持する基板支持体と、前記成膜チャンバ内で基板を支持する基板支持体と、第1のガス流量調整器が介設された前記成膜チャンバ内に四塩化チタンを供給する第1の供給路と、第2のガス流量調整器が介設された前記成膜チャンバ内にアンモニアを供給する第2の供給路と、前記成膜チャンバ内の雰囲気気を排気する排気装置と、が付設された少なくとも1つの成膜チャンバと、

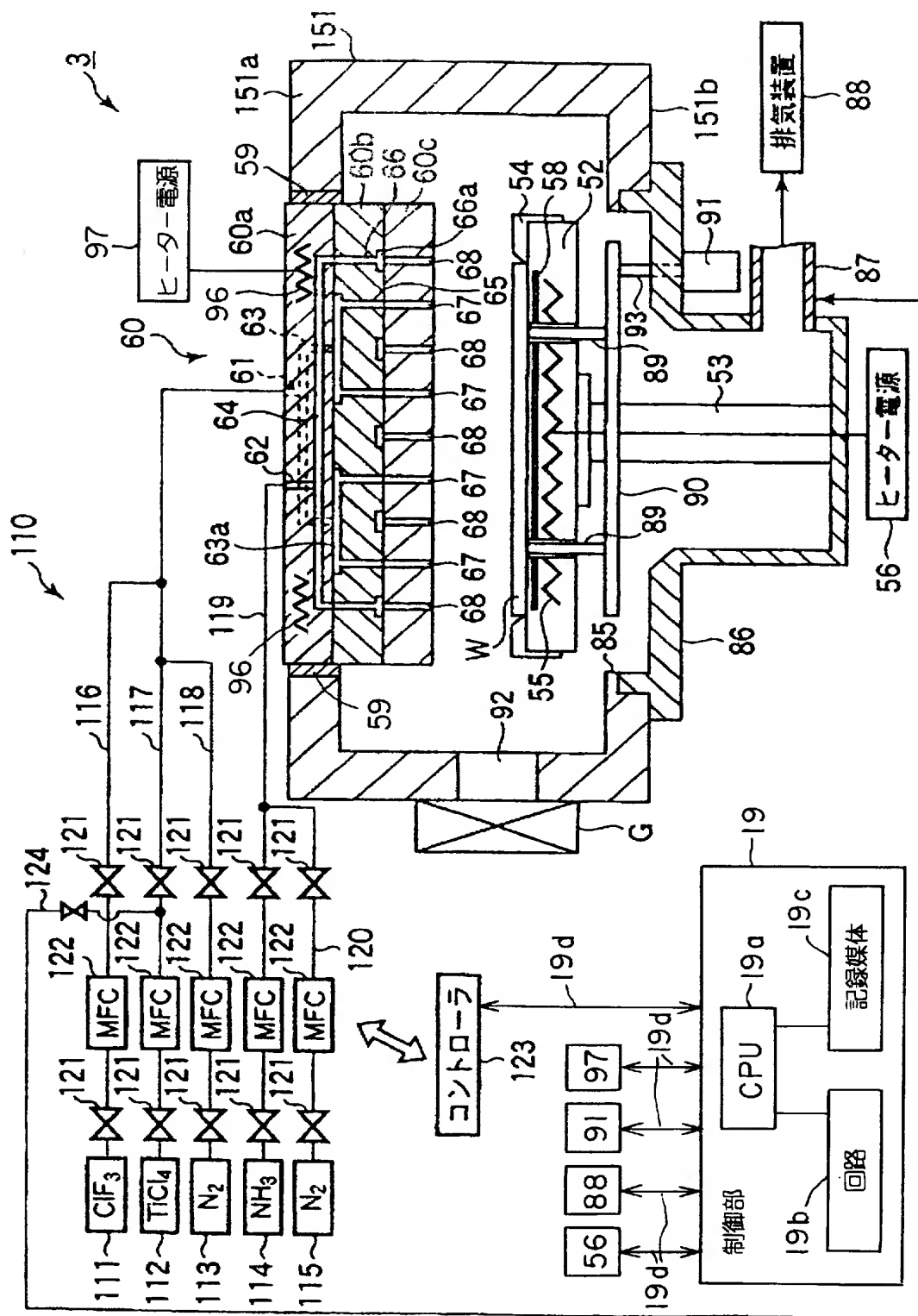
前記少なくとも1つの成膜装置を制御して、前記四塩化チタンと前記アンモニアを供給律速領域において反応させることにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、前記四塩化チタンと前記アンモニアを反応律速領域において反応させることにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップと、を実行させる制御部と、を備えたことを特徴とする成膜システム。

[図1]



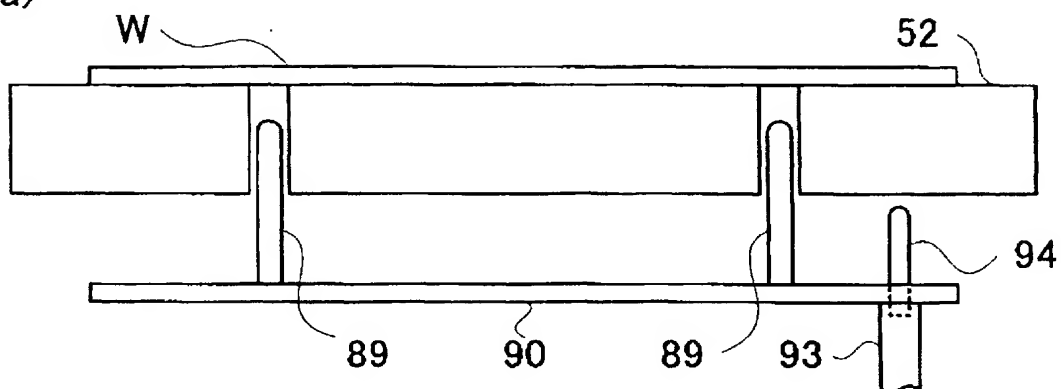


[図2]

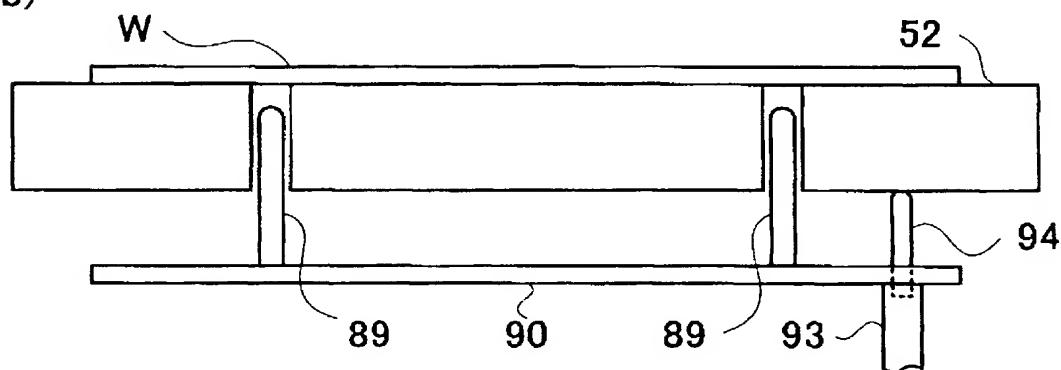


[図3]

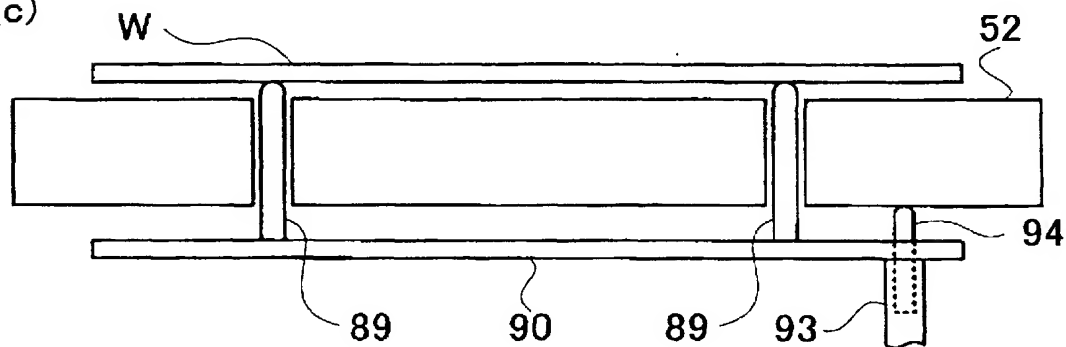
(a)



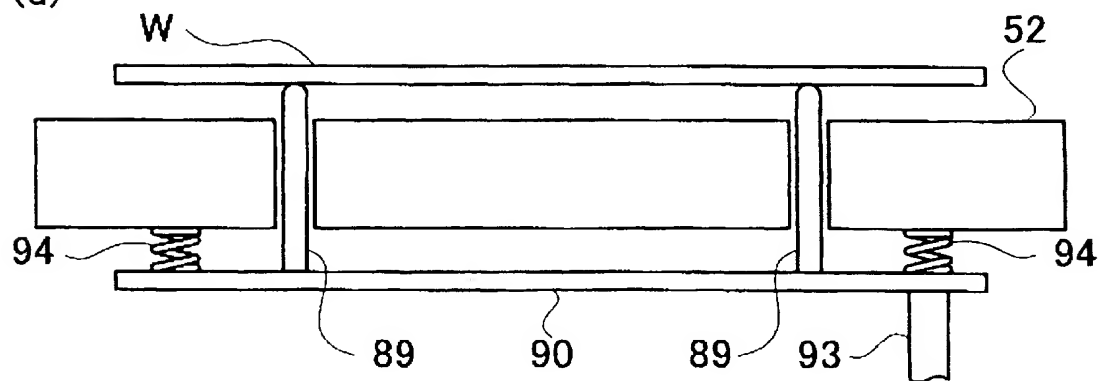
(b)



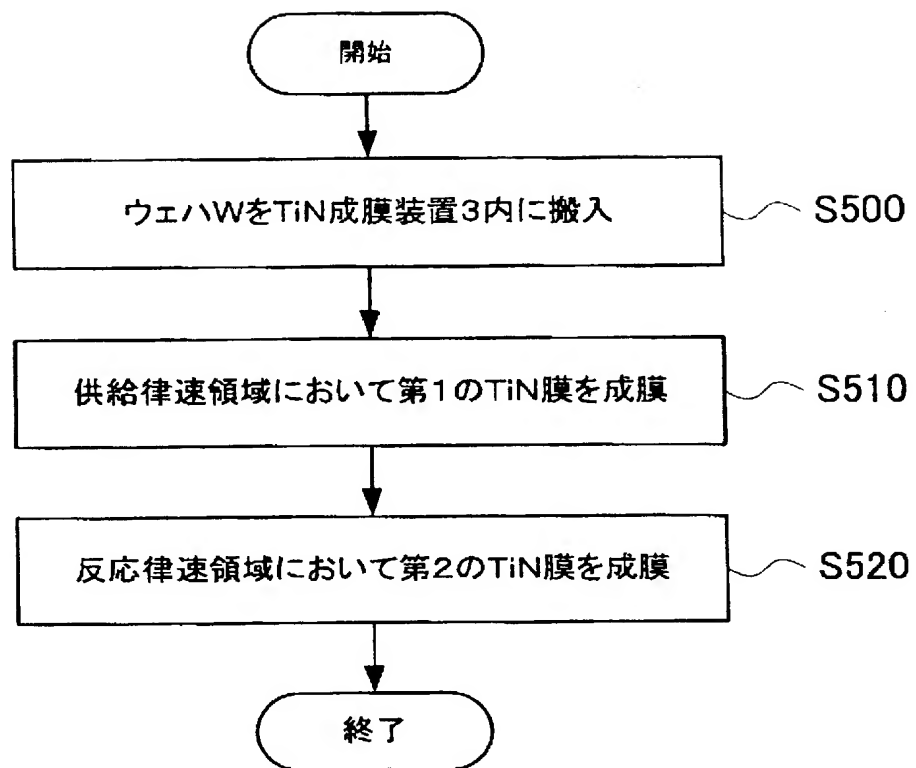
(c)



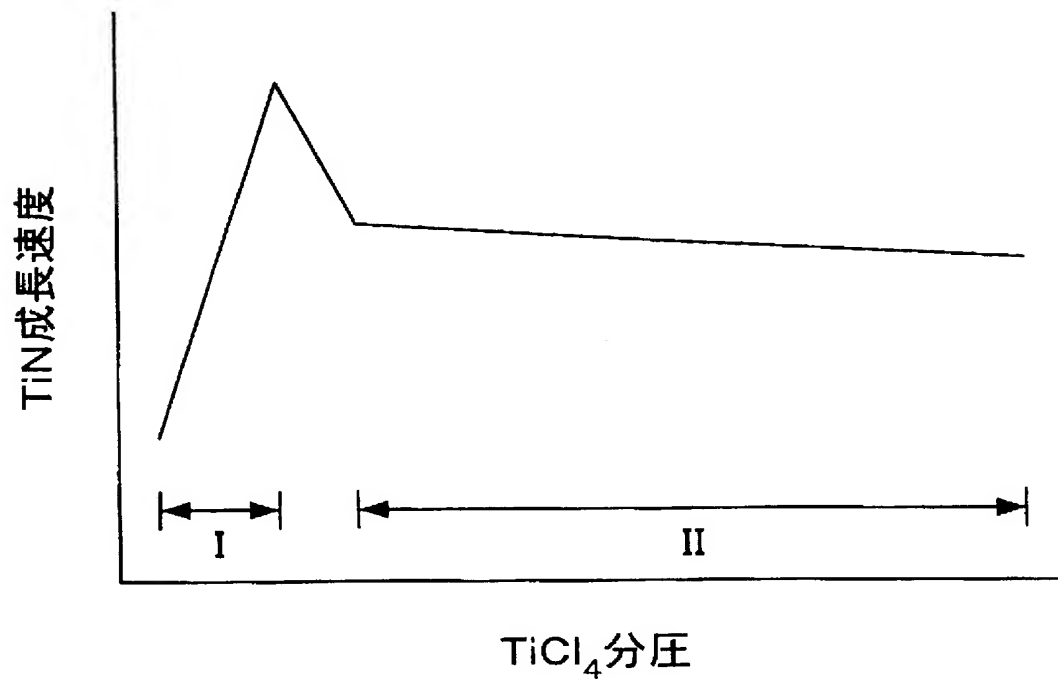
(d)



[図4]



[図5]



[図6]

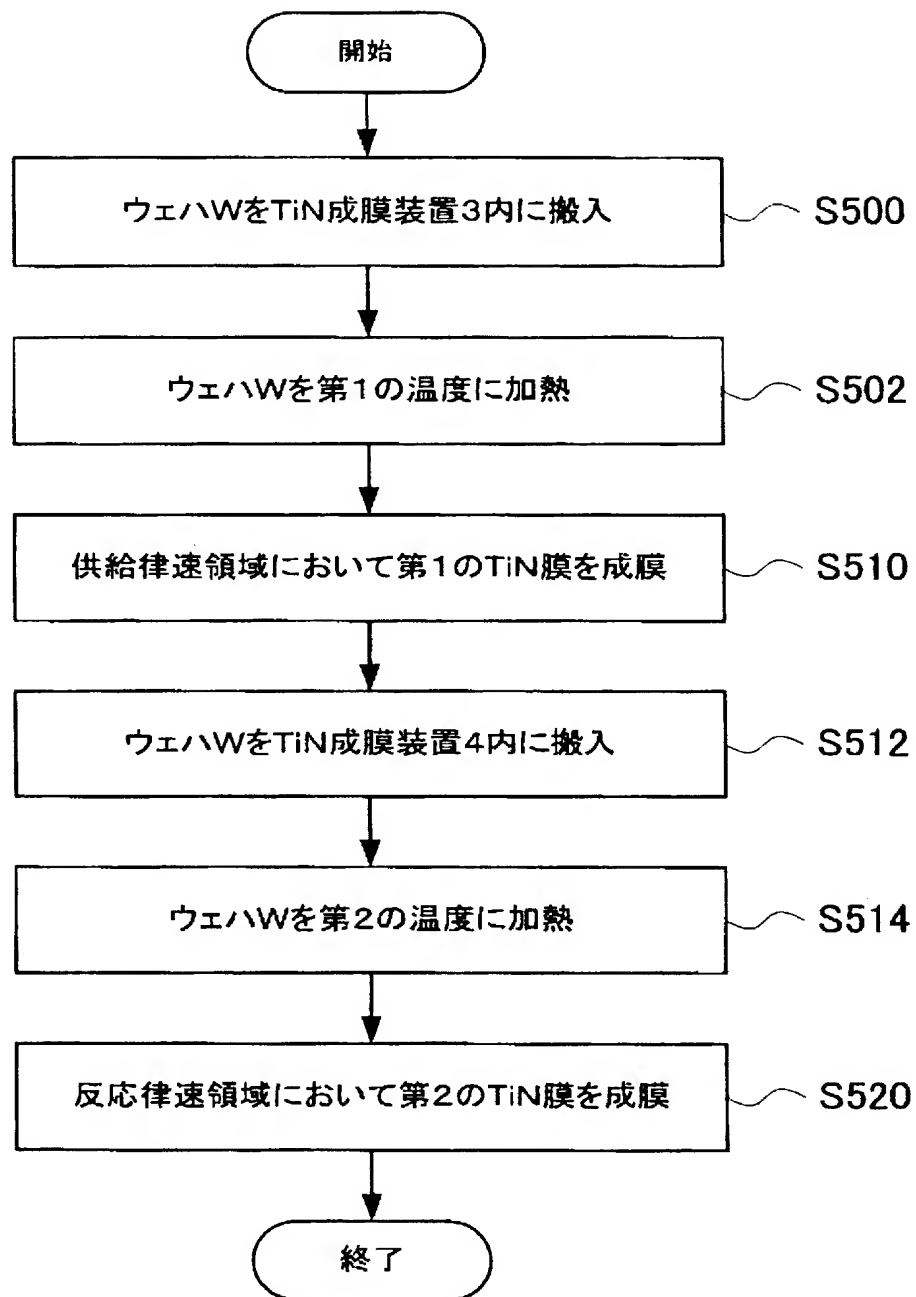
(a)

全圧 (Torr)	全流量 (sccm)	NH <sub>3</sub> 流量 (sccm)	TiCl <sub>4</sub> 流量 (sccm)	分圧比
5	800	45	6.0~9.0	0.13~0.20
5	1100	60	8.0~12	0.13~0.20
5	1600	90	12~18	0.13~0.20

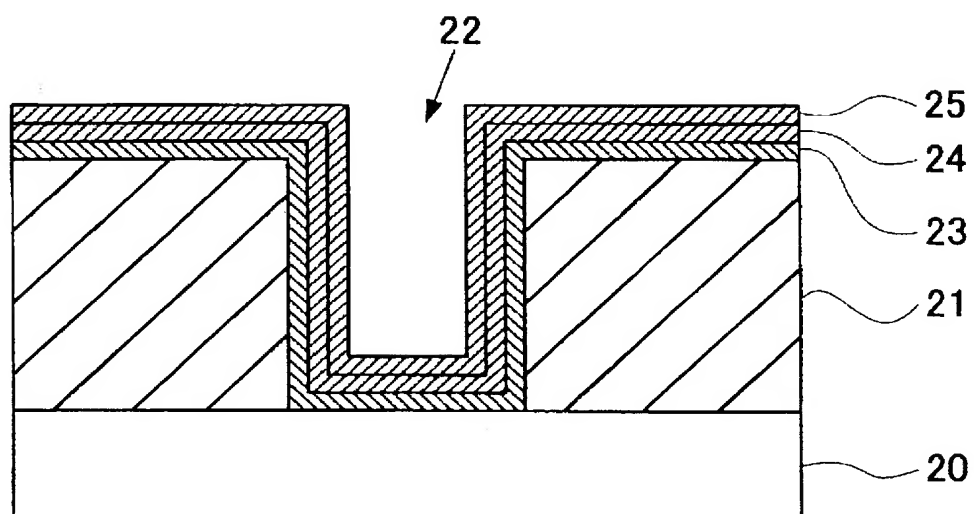
(b)

全圧 (Torr)	全流量 (sccm)	NH <sub>3</sub> 流量 (sccm)	TiCl <sub>4</sub> 流量 (sccm)	分圧比
5	800	45	9.0~65	0.20~1.44
5	1100	60	12~90	0.20~1.50
5	1600	90	18~130	0.20~1.44

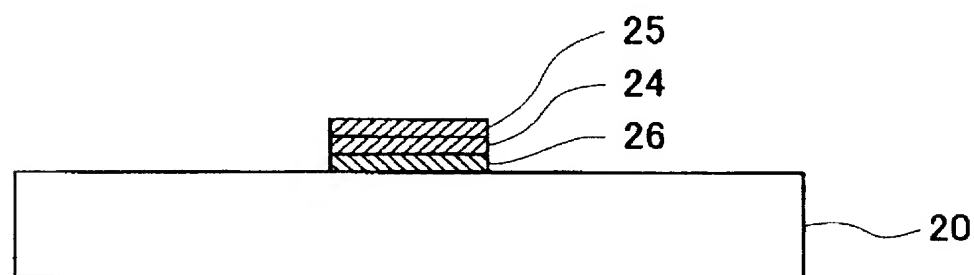
[図7]



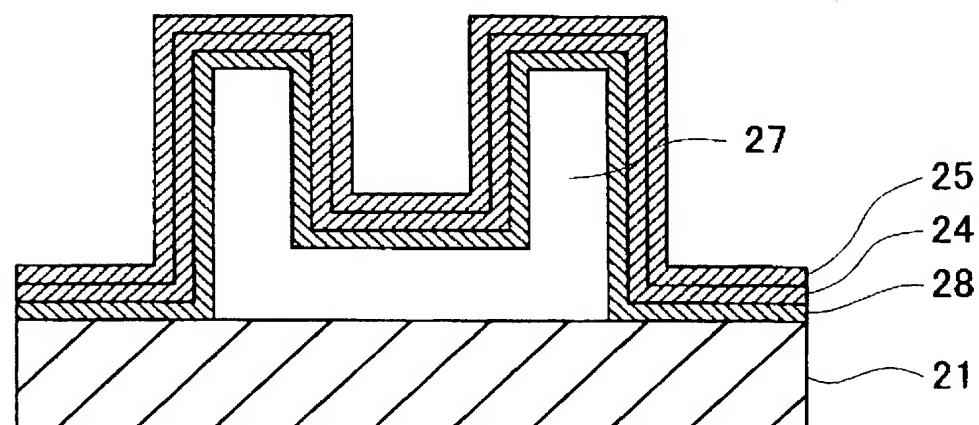
[図8]



(a)



(b)



(c)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C16/34, H01L21/28, H01L21/285

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C16/00-16/56, H01L21/28-21/285

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-217133 A (Applied Materials, Inc.), 02 August, 2002 (02.08.02), Claims; Par. Nos. [0016], [0017] (Family: none)	1, 2, 15 3-14, 16-18
X Y	JP 2001-291682 A (Applied Materials, Inc.), 19 October, 2001 (19.10.01), Claims; Par. Nos. [0007], [0037] to [0039] & EP 1122774 A1 & KR 2001078215 A & US 2002155219 A1 & TW 514987 A	6, 9, 10, 13-15, 17 3-14, 16-18
Y	JP 2003-221671 A (Tokyo Electron Ltd.), 08 August, 2003 (08.08.03), Par. Nos. [0026], [0027], [0029], [0035]; Fig. 4 (Family: none)	11, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
20 January, 2005 (20.01.05)

Date of mailing of the international search report  
08 February, 2005 (08.02.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/019572

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-149892 A (Applied Materials, Inc.), 27 May, 2004 (27.05.04), Claims; Par. Nos. [0010] to [0017] (Family: none)	1, 2, 6, 9, 10



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C16/34, H01L21/28, H01L21/285

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C16/00-16/56, H01L21/28-21/285

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-217133 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 2002.08.02, 特許請求の範囲, [0016], [0017], (ファミリーなし)	1,2,15 3-14,16-18
X Y	JP 2001-291682 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 2001.10.19, 特許請求の範囲, [0007], [0037]-[0039], & EP 1122774 A1, & KR 2001078215 A, & US 2002155219 A1, & TW 514987 A	6,9,10,13-15,17 3-14,16-18
Y	JP 2003-221671 A (東京エレクトロン株式会社) 2003.08.08, [0026], [0027], [0029], [0035], 図4, (ファミリーなし)	11,12

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.01.2005

国際調査報告の発送日

08.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

4G

9278

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)